

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Attorney Docket No. 253/028

In re patent application of

Tae-Hyun KIM, et al.

Group Art Unit: (Unassigned)

Serial No. (Unassigned)

Examiner: (Unassigned)

Filed: Concurrently

For: ORGANIC STRIPPING COMPOSITION AND METHOD OF ETCHING OXIDE
USING THE SAME

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA. 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith is a certified copy of said original foreign application:

Korean Application No. 2002-50200, filed August 23, 2002.

Respectfully submitted,

August 6, 2003
Date



Eugene M. Lee
Reg. No. 32,039
Richard A. Sterba
Reg. No. 43,162

LEE & STERBA, P.C.
1101 Wilson Boulevard Suite 2000
Arlington, VA 20009
Telephone: (703) 525-0978

대한민국 특허청
KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

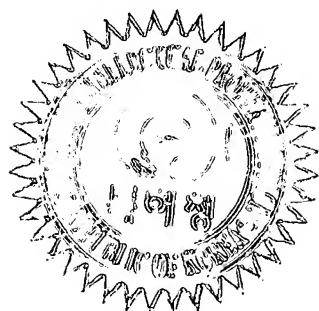
This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 특허출원 2002년 제 50200 호
Application Number PATENT-2002-0050200

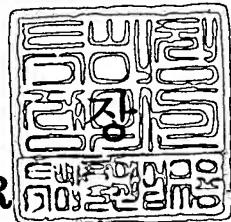
출원년월일 : 2002년 08월 23일
Date of Application AUG 23, 2002

출원인 : 삼성전자 주식회사
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.

2002년 09월 11일



특허청
COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002.08.23
【발명의 명칭】	유기 스트리핑 조성을 및 이를 사용한 산화물 식각 방법
【발명의 영문명칭】	Organic Stripping Composition And Method Of Etching Oxide Using Thereof
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	박영우
【대리인코드】	9-1998-000230-2
【포괄위임등록번호】	1999-030203-7
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김태현
【성명의 영문표기】	KIM, Tae Hyun
【주민등록번호】	700115-1932917
【우편번호】	442-727
【주소】	경기도 수원시 팔달구 영통동 964-5 신나무실주공5단지아파트 516-80 4
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	송창룡
【성명의 영문표기】	SONG, Chang Lyong
【주민등록번호】	600905-1017410
【우편번호】	449-846
【주소】	경기도 용인시 수지읍 풍덕천리 삼성5차 아파트 520-1706
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	고용선
【성명의 영문표기】	KO, Yong Sun
【주민등록번호】	620225-1030320

【우편번호】	449-846
【주소】	경기도 용인시 수지읍 풍덕천리 삼성5차 아파트 520-1004
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	윤병문
【성명의 영문표기】	YOOON,Byoung Moon
【주민등록번호】	670628-1123511
【우편번호】	442-739
【주소】	경기도 수원시 팔달구 영통동 황골마을주공아파트 152-901
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김경현
【성명의 영문표기】	KIM,Kyung Hyun
【주민등록번호】	680505-1066932
【우편번호】	137-040
【주소】	서울특별시 서초구 반포동 주공아파트 25동 205호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인 박영우 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	16 면 16,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	14 항 557,000 원
【합계】	602,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

Si 피팅 현상이 방지될 수 있는 유기 스트리핑 조성물 및 이를 사용한 반도체 장치의 식각 방법이 개시되어 있다. 이러한 조성물은 히드록시 이온(OH^-)을 함유하는 화합물 및 불소 이온(F^-)을 함유하는 화합물을 포함하는 조성물에 pH가 6.5~7.0 범위가 되도록 소정량의 산화제를 첨가하여 얻어진다. 이를 사용한 식각 방법은 다음과 같다. 먼저, 건식 식각에 의해 산화물을 식각하도록 한다. 이후 유기물의 제거를 위한 애싱 공정을 수행하도록 한다. 이후 유기물, 금속 폴리머 및 산화물 폴리머를 포함하는 잔류물을 제거하기 위하여, 상기 유기 스트리핑 조성물을 사용하여 스트리핑하도록 한다. 다양한 금속 물질에 대하여 안정하며 특히 Si 피팅 현상을 유발하지 않는다.

【대표도】

도 13

【명세서】**【발명의 명칭】**

유기 스트리핑 조성물 및 이를 사용한 산화물 식각 방법{Organic Stripping
Composition And Method Of Etching Oxide Using Thereof}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 Si 피팅 결함의 발생 원인을 설명하기 위하여 나타낸 도면으로서, 콘택홀의 형성을 위하여 식각 공정의 수행후에 얻어지는 결과물에 대한 단면도이다.

도 2a 및 2b는 Si 기판에서 Si 피팅 불량이 발생하지 않은 경우(2a)와 발생한 경우(2b)를 비교하여 나타낸 SEM 사진에 대한 단면도이다.

도 3a 내지 3c는 기존에 사용되던 불소 함유 염기성 유기 스트리핑 조성물에 실리콘 기판을 침지했을 때 식각되는 정도를 나타내는 SEM 사진에 대한 단면도로서, 도 3a는 스트리핑 조성물에 8분 동안 침지한 후 얻어진 결과이고, 도 3b는 16분 동안 침지한 후 얻어진 결과이고, 도 3c는 32분 동안 침지한 후 얻어진 결과이다.

도 4a 및 4b는 각각 종래의 불소를 함유하지 않는 스트리핑 조성물 및 불소를 함유하는 스트리핑 조성물을 사용한 경우의 Si 기판에 대한 식각 메카니즘을 비교하여 나타낸 화학반응도이다.

도 5는 유기 스트리핑 조성물의 질산 첨가량에 따른 pH 변화를 나타내는 그래프이다.

도 6 내지 9는 유기 스트리핑 조성물의 pH 영역에 따른 각종 물질의 식각 특성을 나타낸 그래프로서 도 6은 TiN, W 및 CoSi에 대한 것이고, 도 7은 필드 옥사이드에 대한 것이고, 도 8은 Al에 대한 것이고, 도 9는 Ti에 대한 것이다.

도 10a 내지 10c는 Si 기판에 대한 스트리핑 조성물의 식각 특성을 살펴보기 위하여 침지 처리 전, 후의 SEM 사진을 나타낸 단면도로서, 도 10a는 스트리핑 조성물로 처리하기 전의 단면도이고, 도 10b는 종래의 NE200 스트리핑 조성물에 8분 동안 침지 처리한 후의 단면도이고, 도 10c는 본 발명의 스트리핑 조성물에 8분 동안 침지 처리한 후의 단면도이다.

도 11a 내지 11c는 알루미늄 패턴에 대한 스트리핑 조성물의 식각 특성을 살펴보기 위하여 침지 처리 전, 후의 SEM 사진을 나타낸 단면도로서, 도 11a는 스트리핑 조성물로 처리하기 전의 단면도이고, 도 11b는 종래의 NE200 스트리핑 조성물에 8분 동안 침지 처리한 후의 단면도이고, 도 11c는 본 발명의 스트리핑 조성물에 8분 동안 침지 처리한 후의 단면도이다.

도 12a 내지 12c는 세가지 pH 영역의 스트리핑 조성물로 알루미늄 패턴을 8분 동안 침지 처리한 후 얻어지는 패턴에 대한 SEM 사진을 나타내는 단면도로서, 도 12a는 pH 7.0~8.0의 염기성 영역에서 얻어진 결과이고, 도 12b는 pH 6.5 부근에서 얻어진 결과이고, 도 12c는 pH 3.5~6.0의 산성 영역에서 얻어진 결과이다.

도 13은 각 성분별로 적용가능한 스트리핑 조성물의 pH 영역을 질산 첨가량에 따른 pH 변화와 함께 나타낸 그래프이다.

도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명

10 ... 반도체 기판 12 ... 필드 산화막
16 ... 게이트 20 ... CoSi 실리사이드층
24 ... W 배선층

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<15> 본 발명은 유기 스트리핑 조성물 및 이를 사용한 산화물 식각 방법에 관한 것으로서, 상세하게는 Si 피팅이 방지되면서도 건식 식각과 애싱 공정후 잔류물에 대한 제거 능력이 우수한 유기 스트리핑 조성물 및 이를 사용한 산화물 식각 방법에 관한 것이다.

<16> 근래에 컴퓨터와 같은 정보매체의 급속한 보급에 따라 반도체 메모리 소자도 비약적으로 발전하고 있다. 그 기능 면에 있어서, 반도체 메모리 소자는 고속으로 동작하는 동시에 대용량의 저장 능력을 가질 것이 요구된다. 이러한 요구에 부응하여 소자의 집적도, 신뢰성 및 응답속도 등을 향상시키는 방향으로 제조 기술이 발전되어 왔다.

<17> 그런데, 소자의 집적도는 약 3년마다 4배씩 증가하고 있는데 비해 칩의 면적은 1.4 배 증가에 그쳐 셀 내의 소자간 피치는 점점 감소하고 있다. 이와 같이 소자간 피치가 감소하면 소자의 절연성과 리프레쉬(refresh) 특성을 동시에 만족하는 조건을 확보하기가 점점 더 어려워진다.

<18> 반도체 공정 기술이 고집적화 됨에 따라 면적당 칩의 생산량을 늘리기 위한 고집적화는 배선의 다층화를 만들게 되었고 패턴 또한 미세화 되고 있다. 이러한 다층 배선을 위한 금속 공정 및 비아홀 형성 공정이 늘어나면서 건식 식각에 의한 선택적 식각이 많

이 이루어지고 건식 식각 공정의 수행시 마스크로 사용되는 포토레지스트 패턴은 식각 공정의 수행후에 애싱 공정에 의해 제거되고 있다. 이러한 건식 식각 공정 및 애싱 공정에 의해서는 건식 식각 가스, 포토레지스트, 산화물, 도전성 박막 등에 의한 잔류물이 생성된다. 이러한 잔류물은 주로 폴리머로서 반도체 장치에 남아서 전기적 저항을 증가시키거나 전기적 쇼트를 가져오는 등의 불순물로 작용하기 때문에 이를 높은 효율로 스트립하여 제거하기 위하여 다양한 스트리핑 조성물을 사용하고 있다.

<19> 일특개소62-49355호 및 64-42653호에서는 유기 아민 스트리핑 용액을 개시하고 있다. 이는 알카노 아민과 유기 용매를 포함한다. 그런데 이러한 용액은 비교적 높은 온도에서 사용되고 가연성 유기 화합물이 휘발되어 연소될 위험이 있다. 그리고 유기 아민 스트리핑 용액으로 기판을 세척한 후 알콜과 같은 유기 용매 없이 물로 세정하면 기판상의 금속 필름이 남은 유기 아민의 알칼리성에 기인하여 부식된다는 문제가 있어서 세정 시 알콜과 같은 유기 용매를 사용해야만 한다.

<20> 이러한 문제를 해결하기 위하여 일특개평7-201794호 및 8-20205호에서는 불소 화합물, 유기 용매, 부식 방지제 등을 포함하는 불소계 수용액을 개시하고 있다. 이러한 수용액은 잔류물을 더욱 높은 효율로 제거하는 것이 가능하며 저온에서도 사용가능하다.

<21> 그런데 최근의 식각 조건 및 애싱 조건은 상기 유기 아민 스트리핑 조성물과 불소계 수용액만으로는 제거가 어려운 잔류물을 생성하기도 하는데, 이러한 잔류물은 저항을 증가시키고 불연속적인 도전성 패턴을 형성시키는 등의 문제점이 있다.

<22> 이에 따라 미국 특허 제6,323,169호(issued to Abe et al.)에서는 산화제, 퀼레이트화제, 수용성 불소화합물 및 임의적으로 유기 용매를 포함하는 액상의 레지스트 스트

리핑 조성물을 개시하고 있다. 이에 의하면 식각 처리후 남은 잔류 레지스트가 높은 수준으로 제거되어 잔류물에 의한 각종 결함의 발생이 최소화 된다고 기재하고 있다.

<23> 이러한 경향에 발맞추어 최근에는 특히 불소 원소를 함유하는 불소계 유기 스트리핑 조성물이 많이 적용되고 있다. 그러나 불소의 식각 능력은 잔류물의 주성분인 산화물 성분의 폴리머를 제거하는데 있어서는 유리하게 작용하지만 다른 종류의 폴리머에 대해 서는 오히려 스트립 능력이 떨어진다는 문제점이 있다. 또한 상기 스트리핑 조성물은 약한 염기성을 띠고 있어서 다른 조성물과 같이 Si를 식각할 수 있다는 문제점이 있다. 이에 따라 불소를 포함하는 유기 스트리핑 조성물의 경우 특히 식각에 의해 바람직하지 못하게 노출된 Si 표면의 산화물층을 식각하게 되고 이에 따라 Si (또는 Si-기판)이 조성물에 노출되면 Si이 과도하게 식각되는 현상으로 인하여 치명적인 Si 피팅 결함 (Si-pitting 결함)이 발생하게 된다.

<24> 도 1에는 이러한 Si 피팅 결함의 발생 과정을 설명하기 위하여 콘택홀의 형성을 위한 식각 공정의 수행후에 얻어지는 결과물에 대한 단면도를 나타내었다. 현상후 선폭 (ACI CD; critical dimension obtained after cleaning inspection)은 110±0Å 이었다.

<25> 소자분리 공정에 의해 형성된 필드 산화막(12)에 의해 활성 영역과 필드 영역으로 구분된 반도체 기판(10)상에 질화규소막(14)이 형성되고 기판(10) 상의 활성 영역 상부에 게이트(16)가 형성되어 있다. 게이트(16)의 측벽에는 질화규소로 이루어진 스페이서(18)가 형성되어 있으며 기판상의 소정 영역과 게이트의 상부에는 CoSi로 이루어진 실리사이드층(20)이 형성되어 있다.

<26> 상기 실리사이드층(20)은 살리시데이션(salicidation; self aligned silicide) 공정에 의해 형성된 영역이다. 살리시데이션 공정은 소망하는 영역에 선택적으로 실리사이드를 형성으로서 Ti이나 Co와 같은 금속 물질을 증착한 후 열처리하면, 하지 막에 실리콘 원소가 존재하는 경우 Ti-실리사이드 또는 Co-실리사이드를 형성하도록 하는 공정이다. 이는 이후 형성되는 절연층의 패터닝에 의해서 형성되는 콘택홀에 의해 용이하게 노출되며(self aligned property), 이후 금속층을 증착하면 이를 통하여 실리콘 원소를 함유하는 하지막과 용이하게 접촉될 수 있다.

<27> 이러한 실리사이드층(20) 외에도 텅스텐(W)으로 이루어진 배선층(24)과 산화물로 이루어진 제1 절연층(22) 및 제2 절연층(26)이 각각 형성되어 있다.

<28> 도면에서, 콘택홀의 형성을 위한 각각 공정의 수행에 의하여 텅스텐 배선(24)을 노출시키기 위한 제1 콘택홀(31), 게이트상의 실리사이드층을 노출시키기 위한 제2 콘택홀(32), 기판상의 실리사이드층을 노출시키기 위한 제3 및 제4 콘택홀(33, 34)이 형성되었음을 확인할 수 있다. 그런데, 제1 내지 3 콘택홀은 제대로 형성되었으나 제 4 콘택홀(34)은 실리사이드만 노출시킨 것이 아니라 인접되는 실리콘 기판도 영역 A로 표시된 부분과 같이 노출시키도록 형성되었음을 알 수 있다. 각각 공정의 수행시 이러한 미스얼라인(mis-align)으로 인한 콘택홀의 벗어남은 피하기 어려운 현상으로서 이 경우에 실리콘 패팅의 문제가 발생하게 된다.

<29> 실리콘 패팅의 현상이 나타나는 원인을 상기한 콘택홀을 형성하기 위한 공정을 통하여 설명하기로 한다. 먼저, 가스 플라즈마를 이용하여 건식 각각 공정을 수행한 후에는 마스크로 사용된 포토레지스트 패턴을 제거하는 공정을 수행하게 된다. 포토레지스트의 제거를 위해서는 통상 산소를 이용한 애칭 공정과 알칼리성 수용액을 이용한 스트립

공정으로 나뉘어 수행하게 된다. 즉, 먼저 전식 식각에 의해 절연층인 산화물층을 이방성 식각하고 난 후에는 애싱 공정에 의해 마스크로서 형성되었던 포토레지스트 패턴을 제거하도록 한다. 이러한 애싱 공정은 주로 산소 플라즈마 내에서 연소에 의해 유기 폴리머 레지스트가 CO 및 CO₂로 증발하는 것을 일컫는다. 챔버내에서 전극에 고진동수의 전압을 인가하면 애싱 가스의 플라즈마가 생성된다. 플라즈마 내의 활성화된 이온과 기판 표면상의 물질이 반응하고 포토레지스트가 증발되는 것이다. 이후 스트리핑 조성물로 처리하고 세정하는 것에 의해 잔류물을 제거함으로써 식각을 완료하는 것이다.

<30> 이 때, 식각 공정 및 애싱 공정의 수행에 의해 잔류하게 되는 물질은 주로 옥사이드 성분의 폴리머인데, 이를 제거하기 위하여 유기 스트리핑 조성물을 적용하는 것이다. 이후 SiN 제거를 위한 식각 공정 및 애싱 공정을 수행하고 이후에도 잔류물의 제거를 위해 스트리핑 조성물에 의한 세정 공정을 수행하게 된다. 스트리핑을 위한 조성물로서는 상술한 바와 같이 최근에는 폴리머 스트립 능력을 향상시키기 위하여 불소를 포함하는 불소계 유기 스트리핑 조성물이 널리 적용되고 있다. 그런데 이러한 조성물은 약한 염기성을 띠기 때문에 다른 화학 성분과 같이 Si를 식각할 수 있는 것이다. 따라서 Si 기판이 스트리핑 조성물에 노출되면 Si이 과도하게 식각되는 현상으로 인하여 치명적인 Si 피팅 불량이 발생하게 되는 것이다.

<31> 도 2a 및 2b에는 이러한 Si 피팅 불량이 발생한 경우에 얻어지는 결과물에 대한 SEM(scanning electron microscope) 사진을 단면도를 비교하여 나타내었다. 콘택홀의 형성을 위하여 산화물층(22)을 전식 식각하고 애싱 공정을 수행한 후 유기 스트리핑 조성물로 세정을 하면, F를 함유하지 않는 아민 계열의 스트리핑 조성물을 사용하면 도 2a에 서와 같이 Si 기판에 대한 피팅 결함이 전혀 없는 콘택홀(30)이 형성되지만 F를 함유하

는 염기성 스트리핑 조성물을 사용하여 콘택홀(30)을 형성하면 도 2b에서와 같이 Si 피팅 현상이 나타나서 실리콘 기판(10)상에 결함이 발생하게 되는 것이다.

<32> 기존에 적용되던 황산 세정 공정을 수행하면 불소를 함유하지 않아서 Si 피팅 현상은 나타나지 않으나 노출되는 W에 결함이 발생되기 때문에 이를 적용할 수는 없다. 결국 W이 노출되지 않는 공정에서는 황산 세정 공정을 적용할 수 있을 것이나, 최근 반도체 공정의 초고집적화, 다층화 경향에 발맞추어 이들 모든 물질에 대하여 손상을 주지 않으면서 전 공정에 대하여 일원화된 스트리핑 조성물의 개발이 필요한 것이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<33> 본 발명의 목적은 상기한 문제점을 감안한 것으로서, 산화물의 폴리머 잔류물을 깨끗하게 제거할 수 있으면서도, Si 피팅 현상이 방지되고 기타 다양한 물질, 특히 금속 물질에 대하여 손상을 주지 않는 신규한 유기 스트리핑 조성물을 제공하는 것이다.

<34> 본 발명의 다른 목적은 특히 스트리핑 공정에 의해 발생되는 Si 피팅 결함이 제거된 반도체 장치의 제조를 위하여 상기한 유기 스트리핑 조성물을 사용한 식각 방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<35> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는 히드록시 이온(OH^-)을 함유하는 화합물 및 불소 이온(F^-)을 함유하는 화합물을 포함하는 조성물에 pH가 6.5~8.0 범위가 되도록 소정량의 산화제를 첨가하여 얻어지는 유기 스트리핑 조성물을 제공한다.

<36> 특히 상기 산화제가 질산(HNO_3)인 것이 바람직하며, 이 경우 상기 pH 범위가 6.5~7.0 범위인 것이 바람직하다. 질산 외에도 과산화수소, 과질산, 과인산, 과황산 등

의 산화제가 적용될 수 있다. 또한 구체적인 유기 스트리핑 조성물로서는, 아세트산, 히드록시 암모늄, 불화 수소 및 산화제를 포함하며 pH가 6.5~7.0 범위인 조성물을 예로 들 수 있다.

<37> 또한 상기 불소 이온의 함유량은 조성물 총량을 기준으로 할 때 부피비로 0.0001~1 % 범위인 경우에 본 발명이 용이하게 적용될 수 있다. 그리고 상기 유기 스트리핑 조성물이 아세트산, 히드록시 암모늄 및 불화 수소를 포함하는 경우에는 이들의 함유량이 조성물 총량을 기준으로 할 때 부피비로 2~15% 범위인 것이 바람직하다.

<38> 또한 바람직하게, 상기 조성물의 산화물 폴리머에 대한 식각 선택비와 Si, W, Al, Ti, TiN 및 CoSi 중 적어도 하나의 물질에 대한 식각 선택비는 50:1 ~4:1 범위이다.

<39> 상기한 본 발명의 다른 목적은

<40> 건식 식각에 의해 산화물을 식각하는 단계;

<41> 유기물의 제거를 위한 애성 단계; 및

<42> 유기물, 금속 폴리머 및 산화물 폴리머를 포함하는 잔류물을 제거하기 위하여, 히드록시 이온(OH⁻)을 함유하는 화합물 및 불소 이온(F⁻)을 함유하는 화합물을 포함하는 조성물에 pH가 6.5~8.0 범위가 되도록 소정량의 산화제를 첨가하여 얻어지는 유기 스트리핑 조성물을 사용하여 스트리핑하는 단계를 포함하는 반도체 장치의 식각 방법에 의해 달성된다.

<43> 특히, 이러한 식각에 의해 Si 층이 노출되는 경우에 본 발명의 식각 방법이 바람직하게 적용되며 이에 더하여, 상기 식각에 의해 W, Al, Ti, TiN 및 CoSi 중 적어도 하나의 물질층이 노출되는 경우에 용이하게 적용된다.

<44> 본 발명에서는 불소 이온과 히드록시 이온을 함유하는 유기 스트리핑 조성물이 건식 식각과 애성 공정의 수행후에 잔류하는 잔류물을 제거하는 효과는 우수하지만 Si 기판이 노출되는 경우 이에 대한 식각으로 Si 피팅 현상을 유발하는 문제점을 해결하기 위하여 Si 성분의 노출시 이를 빠른 속도로 산화시켜 줄 수 있는 산화제를 첨가하도록 하고 있다.

<45> 이하, 본 발명을 첨부된 도면을 참고로 하여 더욱 상세히 설명하기로 한다.

<46> 먼저, 도 3a 내지 3c에는 기존에 사용되던 불소 함유 염기성 유기 스트리핑 조성물에 실리콘 기판을 침지했을 때 식각되는 정도를 살펴보기 위하여, 유기 스트리핑 조성물에 대한 침지 시간을 달리하여 얻어지는 실리콘 기판에 대한 SEM 사진을 단면도로서 나타내었다. 도 3a는 스트리핑 조성물에 8분 동안 침지한 후 얻어진 결과이고, 도 3b는 16분 동안 침지한 후 얻어진 결과이고, 도 3c는 32분 동안 침지한 후 얻어진 결과이다.

<47> 적용한 스트리핑 조성물은 NE200(Ashland 사제)으로서 이는 부피비로 75~85%의 알킬아민, 예컨대 DMAc($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 5~15%의 물을 주요 성분으로 하고, 여기에 2~15%의 아세트산, 히드록시암모늄 및 불산을 주요 기능 성분으로 포함하며 첨가제 등이 포함된 조성물로서 특히 산화물 잔류물에 대한 제거 능력이 우수한 조성물이다. 구성 성분 중에서 히드록시 암모늄은 금속 폴리머 제거 메카니즘에 관여하고 불소 이온은 산화물 폴리머를 제거하는 메카니즘에 관여하는 것으로 알려져 있으며, 이러한 불소계 유기 스트리핑 조성물은 기존의 아민계 스트리핑 조성물에 비하여 특히 산화물 폴리머의 제거력이 우수하다. 이의 pH는 8.0 정도로서 염기성의 띠고 있다. 도면을 비교해 볼 때, 시간이 지남에 따라 실리콘 기판의 활성 영역이 점점 깊이 식각되는 것을 확인할 수 있다. 식각량은 다음 표 1에 나타내었다.

<48> 【표 1】

공정 시간	8분	16분	32분
식각량	110 Å	230 Å	550 Å

<49> 상기 표 1의 결과를 통하여 Si의 식각량은 스트리핑 조성물에 침지한 시간과 비례한다는 것을 확인할 수 있다. 이는, 스트리핑 조성물 내에 포함된 특정 성분과 Si가 지속적으로 반응하여 Si가 녹아나온다는 것을 의미한다.

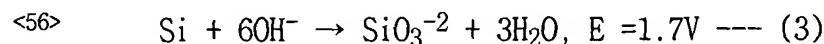
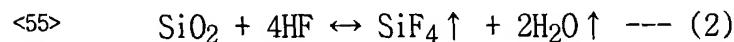
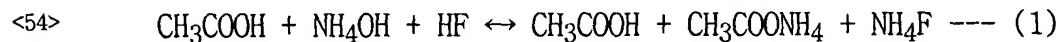
<50> 이러한 실리콘 피팅 현상을 방지하기 위한 해결책을 모색하기 위하여 먼저, 이 현상이 나타나는 원인 및 메카니즘을 추적하였다.

<51> 도 4a 및 4b에는 각각 종래의 불소를 함유하지 않는 스트리핑 조성물 및 불소를 함유하는 스트리핑 조성물을 사용한 경우의 Si 기판에 대한 식각 메카니즘을 비교하여 화학반응도로 나타내었다. 도 4a에 도시된 반응은 아민 계열의 유기 스트리핑 조성물인 EKC 사의 EKC를 적용한 경우의 실리콘 기판 표면에서의 반응 메카니즘이고, 도 4b에 도시된 반응은 불소계 스트리핑 조성물인 NE200을 적용한 경우의 실리콘 기판 표면에서의 반응 메카니즘이다.

<52> 먼저, 도 4a를 참고하면, EKC 스트리핑 조성물에는 NH_2OH , $\text{NH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{OH}$, 첨가제 등이 함유되어 있으며 불소 이온이 포함되어 있지 않다. 산화물 등에 대하여 소정의 선택비를 갖는 건식 식각 가스를 이용한 플라즈마 식각 공정, 애싱 공정 등이 완료되고 미스-얼라인에 의해 Si 기판이 노출되면 도 4a에 나타난 바와 같이 Si 기판의 내부는 Si만의 결합으로 이루어지지만 표면부는 산화되어 산소, 수소, 히드록시기 등으로 마무리된다. 이러한 표면부가 EKC 스트리핑 조성물에 침지되면 표면은 반응성이 우수한 히드록시이온과 접촉된다. 그런데, 이 경우 표면의 Si가 다른 원소, 특히 산소로 마감되어 있기

때문에 도면에 나타난 바와 같은 히드록시 이온과 Si의 접촉이 불가능하다. 즉, Si 피팅 현상은 나타나지 않는다.

<53> 그런데, NE200 스트리핑 조성물을 사용하면 도 4b에 나타난 바와 같은 작용에 의해 Si 가 녹아나오게 된다. 이를 다음 반응식 (1) 내지 (3)에 따라 순서대로 설명하면 다음과 같다.



<57> 먼저, NE200 스트리핑 조성물은 아세트산, 수산화 암모늄 및 불화수소 성분을 포함하고 있으며 염기성으로서 상기 반응식 (1)과 같은 평형을 이루고 있다. 결국 NE200 조성물 내에는 히드록시 음이온과 불소 음이온이 동시에 존재하게 된다. 산화물 등에 대한 플라즈마 식각 공정과 애싱 공정이 완료되고 Si 기판이 노출되면 도 4a에서와 마찬가지로 Si 기판의 내부는 Si만의 결합으로 이루어지지만 표면부는 산화되어 산소, 수소, 히드록시기 등으로 마무리된다. 이러한 표면부가 NE200 스트리핑 조성물에 침지되면 먼저 표면의 SiO_2 층은 반응식 (2)에 나타난 바와 같이 불소 음이온에 의해 제거된다. 일단 표면의 SiO_2 층이 제거되면 하부의 Si가 드러나게 되고 이는 히드록시 음이온에 의해 노출되므로 반응식 (3)에 의해 히드록시 음이온과 용이하게 반응하고 SiO_3^{2-} 형태로 녹아 나오게 된다. 결국 이러한 반응 메카니즘을 통하여 염기성 조성물 내에서 Si 피팅 현상이 유발되는 것이다.

<58> 다시 말해서 조성물내에 함유된 불소 이온에 의해 산화규소막이 제거되고 이후 히드록시 이온에 의하여 노출된 Si 이 용이하게 식각되는 것이다. 따라서 본 발명자 등은 불소 이온에 의해 산화규소막이 제거되더라고 빠른 시간내에 노출된 Si 성분을 산화시킬 수 있다면 히드록시 음이온에 의한 식각을 방지할 수 있을 것이라는 점에 착안하여 본 발명을 완성하게 되었다.

<59> 즉, 히드록시 이온과 불소 이온을 함유하는 스트리핑 조성물에 적정량의 산화제를 첨가하는 것에 의해 노출된 Si 성분을 산화시키도록 한 것이다. 결국, 불소 음이온에 의해 표면의 SiO_2 층이 제거되고 나서 Si 성분이 노출되면 첨가된 산화제가 빠른 속도로 실리콘 산화물을 형성하여 히드록시 음이온에 의한 식각 반응을 자연시키도록 한 것이다. 이 때, 형성된 실리콘 산화물은 다시 불소 이온에 의해 용해되고 Si를 노출시키는 반응이 진행되며, 일단 노출된 Si는 히드록시 이온에 의해 용해되는 반응이 일어나게 된다. 그러나, 본 발명의 유기 스트리핑 조성물 내에는 조성물 총량을 기준으로 할 때 부피비로 0.0001~1% 범위의 미량으로 불소 이온 포함되어 있으므로 상기 불소 이온에 의한 실리콘 산화물의 식각 반응은 매우 느리게 이루어진다. 따라서 산화제의 첨가로 인하여 표면이 산화된 실리콘 기판 표면에서의 반응식 (2)에 의한 반응은 반응식 (3)에 의한 반응에 비하여 매우 느리고 이는 결국 산화실리콘의 용해를 억제하는 기능을 하게 되는 것이다.

<60> 상술한 메카니즘에 착안하여 산화제로서 질산등을 첨가하여 얻어지는 스트리핑 조성물을 적용하는 것에 의해 Si 기판에 대한 식각은 방지할 수 있을 것으로 기대되지만, 도 1에 나타난 바와 같이 최근의 식각 공정은 다양한 종류의 물질, 특히 금속층도 노출시키는 공정이기 때문에 반도체 장치의 제조에 사용되는 다양한 물질에 대한 안정성도

고려해야 한다. 이를 위하여 질산의 첨가량에 따른 스트리핑 조성물에서의 pH 변화를 검토하고, 각 pH 영역에서 다양한 물질에 대한 식각 특성을 검토하였다.

<61> 도 5에는 질산의 첨가량에 따른 pH 변화를 검토한 결과를 나타내었다. 질산의 첨가량은 cc 단위로 나타내었으며 그래프에 기재된 수치는 NE200 과의 혼합 부피비를 나타낸다. NE200은 pH가 8 정도의 염기성 조성물이고 질산은 강산이기 때문에 질산은 소량만 첨가해도 pH가 크게 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 질산이 첨가된 유기 스트리핑 조성물은 질산의 첨가량이 부피비로 200:1~250:1 정도의 범위에서 중성 및 염기성을 나타내며 그 이상의 첨가량 범위에서는 산성을 띠고 있음을 또한 알 수 있다.

<62> 도 6 내지 9에는 질산이 첨가된 스트리핑 조성물의 pH 영역에 따른 각종 물질의 식각 특성을 그래프로 나타내었다. 식각량은 각 pH 영역의 스트리핑 조성물에 8분 동안 침지한 후 측정하여 얻은 것이다.

<63> 먼저, 도 6에는 TiN, W 및 CoSi (각각 그래프 a, b 및 c)에 대한 식각 특성을 나타내었다. 도면으로부터 이들 금속 성분은 3.5~8의 pH 영역 전체에 걸쳐서 식각량이 5Å 이하로서 pH에 독립하여 매우 안정한 특성을 나타냄을 확인할 수 있다.

<64> 도 7에는 필드옥사이드에 대한 식각 특성을 나타내었다. 옥사이드에 대한 식각 특성은 pH의 증가에 비례하여 식각량이 크게 증가함을 확인할 수 있다. 이를 통하여 본 발명의 유기 스트리핑 조성물은 산화물에 대한 제거 능력이 매우 우수하며 특히 염기성 영역으로 갈수록 식각 특성이 우수하다는 것을 알 수 있다.

<65> 도 8에는 알루미늄에 대한 식각 특성을 나타내었다. 알루미늄은 특히 산성 영역에서 부식되는 특성이 있기 때문에 이를 고려하여 pH를 적절하게 조절할 필요가 있는 성분

으로 이해되고 있다. 도면으로부터 알루미늄은 산성 영역으로 갈수록 식각이 활발하게 이루어지지만 약 6.5~8의 중성 내지 염기성의 pH 영역에서는 식각이 거의 이루어지지 않는다는 것을 확인할 수 있다.

<66> 도 9에는 Ti에 대한 식각 특성을 나타내었다. 도면으로부터 Ti에 대한 식각 특성을 살펴보면 산성 영역에서는 미미하게 식각되나 염기성 영역으로 갈수록 식각이 거의 이루어지지 않고 있음을 확인할 수 있다. 즉, 거의 전 pH 영역에서 식각량이 미미하여 매우 안정하다는 것을 확인할 수 있다.

<67> 본 발명자가 특히 관심을 가지고 pH 영역에 따른 식각 특성을 관찰하고자 했던 알루미늄과 티타늄에 대한 식각 특성의 구체적인 측정 결과를 표 2에 나타내었다.

<68> 【표 2】

pH	8.0	7.0	6.5	3.5
Ti 식각량	2 Å	10 Å	13 Å	65 Å
Al 식각량	37 Å	47 Å	60 Å	2000 Å 이상

<69> 표 2에 의하면 pH 6.5 이상의 중성 내지 염기성 영역에서는 상기 두 성분의 식각량이 미미함을 확인할 수 있다. 이러한 결과를 통하여 본 발명에 따라 산화제가 첨가된 불소계 스트리핑 조성물은 산화물에 대한 스트리핑 능력은 우수하면서도 적절한 pH 영역에서는 다양한 성분에 대한 안정성도 뛰어나다는 것을 알 수 있다.

<70> 이제, 산화제가 첨가된 스트리핑 조성물의 Si에 대한 안정성을 검토해 보기로 하자. 이는 실제로 Si 기판에 형성된 패턴에 대하여 실험하였으며 이와 더불어 알루미늄 패턴에 대한 안정성 실험도 수행하였다.

<71> 도 10a 내지 10c에는 Si 기판에 대한 스트리핑 조성물의 식각 특성을 살펴보기 위하여 침지처리 전, 후에 기판에 대한 SEM 사진을 단면도로 나타내었다. 도 10a는 스트리핑 조성물로 처리하기 전의 단면도이고, 도 10b는 종래의 NE200 스트리핑 조성물에 8분 동안 침지 처리한 후의 단면도이고, 도 10c는 본 발명의 스트리핑 조성물에 8분 동안 침지 처리한 후의 단면도이다. 도 10c에서 적용한 본 발명의 스트리핑 조성물은 NE200과 질산을 200:1의 부피비로 혼합하여 얻어진 조성물로서 pH가 약 6.5이다.

<72> 도 10a 내지 10c를 비교하면 종래의 NE200 스트리핑 조성물에 침지 처리한 경우에 는 불소 이온과 히드록시 이온의 작용에 의해 Si 패턴(13)이 거의 식각되어 사라졌으나, 본 발명의 스트리핑 조성물에 침지 처리한 경우에는 산화제의 작용에 의해 Si 패턴이 거의 식각되지 않고 원형 그대로 남아 있음을 확인할 수 있다.

<73> 도 11a 내지 11c에는 알루미늄 패턴에 대한 스트리핑 조성물의 식각 특성을 살펴보기 위하여 침지 처리전, 후의 SEM 사진을 단면도로 나타내었다. 도 11a는 스트리핑 조성물로 처리하기 전의 단면도이고, 도 11b는 종래의 NE200 스트리핑 조성물에 8분 동안 침지 처리한 후의 단면도이고, 도 11c는 본 발명의 스트리핑 조성물에 8분 동안 침지 처리한 후의 단면도이다. 도 11c에서 적용한 스트리핑 조성물도 도 10c에서 적용한 조성물과 마찬가지로 NE200과 질산을 200:1의 부피비로 혼합하여 얻어진 조성물로서 pH가 약 6.5 이다.

<74> 도 11a 내지 11c를 비교하면 종래의 NE200 스트리핑 조성물에 침지 처리한 경우나 본 발명의 스트리핑 조성물에 침지 처리한 경우 모두에 있어서 알루미늄 패턴(25)이 거의 부식되지 않고 원래의 형태를 그대로 유지하고 있음을 확인할 수 있다. 이는 pH에 의

해 큰 영향을 받는 알루미늄의 경우 적용한 스트리핑 조성물의 pH가 중성 내지 염기성 영역에 속하기 때문인 것이다.

<75> 한편, 산화제를 첨가한 불소계 스트리핑 조성물의 각 pH 영역에서 알루미늄의 안정성을 확인하기 위하여 세가지 pH 영역의 스트리핑 조성물로 알루미늄 패턴을 8분 동안 침지 처리한 후 얻어지는 패턴에 대한 SEM 사진을 12a 내지 12c에 단면도로 나타내었다. 즉, 도 12a 내지 12c는 세가지 pH 영역의 스트리핑 조성물로 알루미늄 패턴을 8분 동안 침지 처리한 후 얻어지는 패턴에 대한 SEM 사진을 나타내는 단면도로서, 도 12a는 NE200을 적용하여 pH 7.0~8.0의 염기성 영역에서 얻어진 결과이고, 도 12b는 NE200과 질산을 200:1의 부피비로 혼합하여 얻어진 조성물로서 pH가 약 6.5 부근에서 얻어진 결과이고, 도 12c는 NE200과 질산을 133:1의 부피비로 혼합하여 얻어진 조성물로서 pH가 약 3.5~6.0의 산성 영역에서 얻어진 결과이다.

<76> 도면으로부터 알루미늄 패턴(25)은 pH 6.5 이상의 중성 및 염기성 영역에서는 부식이 없이 안정하지만 산성 영역에서는 부식이 심하다는 것을 확인할 수 있다.

<77> 도 13에는 각 성분별로 적용가능한 스트리핑 조성물의 pH 영역을 질산 첨가량에 따른 pH 변화와 함께 요약하여 나타내었다. 도면에서 W, TiN, CoSi 등은 거의 모든 pH 영역에서 적용가능하고, Ti는 약 4.0~8.0의 영역에서, Al은 약 6.5~8.0의 영역에서, Si는 7.0 이하의 영역에서 적용가능함을 확인할 수 있다. pH의 상한가가 8.0인 것은 NE200의 pH가 8.0이고 산화제를 첨가하면 pH가 낮아지기 때문이다. 이에 더하여, 산화물에 대한 식각은 거의 모든 pH 영역에서 적용가능함을 또한 확인할 수 있다.

<78> 결국, Si만 고려하면 pH가 낮을수록 유리하고 금속을 고려할 때는 pH가 높을수록 유리하다. 따라서 특히 알루미늄과 Si의 안정 영역을 고려할 때 본 발명의 유기 스트리

평 조성물에서 적용 가능한 pH 영역은 6.5~7.0 범위가 가장 바람직하다는 결론을 도출 할 수 있다.

<79> 이상과 같은 실험에서는 산화제로서 질산을 사용하여 얻어진 결과인데, 질산 외에도 노출된 Si 표면을 산화시켜 줄 수 있는 산화제라면 모두 예외없이 적용될 수 있다. 특히 과질산(HNO_4)의 경우 질산 보다 산화력이 강하기 때문에 소량만 첨가해도 산화력이 우수하므로 첨가 효과가 우수할 것으로 기대된다. 다시 말해서 질산에 비하여 더 높은 pH 범위에서 충분한 산화력을 나타내기 때문에 질산보다 과량을 첨가해도 pH 6.5~8.0의 영역을 유지할 수 있게 된다. 이는 노출된 Si을 더욱 빠른 속도로 산화시켜 줄 수 있다는 의미이다. 그런데 과산화수소의 경우 W 금속을 녹이는 물질이기 때문에 W 금속이 노출되는 공정에서는 적용이 곤란하다.

<80> 또한 본 발명에서는 pH가 8.0 정도인 불소계 유기 스트리핑 조성물에 산화제를 적용하였으나, 이보다 pH가 더 높은 불소계 유기 스트리핑 조성물이 더욱 용이하게 적용될 수 있다. 이 경우, 산화제를 더 많이 첨가해도 pH가 6.5~8.0 영역으로 유지되기 때문에 더욱 우수한 산화력을 제공받을 수 있기 때문이다. 다시 말해서 산화력이 높은 산화제를 첨가하는 경우에는 미량만 첨가하여도 충분한 산화력을 제공받을 수 있기 때문에 pH가 더 높은 조성물의 제조가 가능하게 된다.

<81> 이상과 같은 본 발명의 구체적인 실시예에서는 적용되는 염기성 불소계 유기 스트리핑 조성물로서 pH가 약 8.0인 조성물에 산화제를 첨가하는 경우를 예로하였기 때문에 산화제를 첨가하여 제조되는 본 발명의 스트리핑 조성물의 pH는 8.0 이하 범위가 된다. 그러나 본 발명은 이로만 제한되지 않고 pH가 8.0 보다 더 높은 기존의 스트리핑 조성물에도 산화제를 첨가하여 본 발명의 스트리핑 조성물로 할 수 있음이 물론이다. 이 경우,

강산화제를 미량으로 첨가하는 것으로 충분히 본 발명의 효과를 수득하는 것이 가능할 것이므로 얻어지는 스트리핑 조성물의 pH가 8.0 보다 더 높을수도 있을 것이다.

【발명의 효과】

<82> 이상과 같은 본 발명은 불소계 유기 스트리핑 조성물이 갖는 우수한 산화물 폴리머 제거 능력을 그대로 유지하면서도 Si 피팅과 같은 현상을 방지할 수 있는 것으로서, 다양한 물질에 대한 안정성이 검증되었기 때문에 반도체 장치의 제조를 위하여 수행되는 거의 모든 식각 공정의 완료 후에 용이하게 적용할 수 있는 것이다. 이를 통하여 스트리핑 조성물의 단일화를 꾀할 수 있으므로 설비나 공정 적용면에서 매우 유리하다.

<83> 또한 본 발명의 조성물은 반도체 장치의 제조를 위하여 Si, W, CoSi, Ti, TiN, Al 등과 같이 다양한 물질과 금속이 노출되는 식각 공정의 수행후에 잔류물의 제거를 위해 매우 적합하게 사용될 수 있다. 이는 더욱 복잡, 미세해지는 최근의 반도체 장치 제조에 용이하게 적용할 수 있는 조성물임을 입증한다.

<84> 이에 더하여, 본 발명의 유기 스트리핑 조성물의 경우 폴리머 제거 능력도 향상되는 효과를 얻을 수 있다. 비아를 형성하기 위한 전식 식각 공정을 수행하는 경우 통상적으로 하부의 Ti/TiN 막이 노출된다. 결국 식각 공정의 수행후 금속 산화물이 잔류물로서 남게 되는데 본 발명의 스트리핑 조성물은 금속산화물을 금속수산화물 형태로 녹여서 용이하게 제거해 주는 효과도 있기 때문이다.

<85> 이상, 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만 해당 기술분야의 숙련된 당업자라면 하기의 특허 청구의 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어

나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

히드록시 이온(OH^-)을 함유하는 화합물 및 불소 이온(F^-)을 함유하는 화합물을 포함하는 조성물에 pH가 6.5~8.0 범위가 되도록 소정량의 산화제를 첨가하여 얻어지는 유기 스트리핑 조성물.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 산화제가 질산(HNO_3)인 것을 특징으로 하는 유기 스트리핑 조성물.

【청구항 3】

제2항에 있어서, 상기 pH 범위가 6.5~7.0 범위인 것을 특징으로 하는 유기 스트리핑 조성물.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 산화제가 과산화수소, 과질산, 과인산 및 과황산으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 유기 스트리핑 조성물.

【청구항 5】

제1항에 있어서, 상기 불소 이온의 함유량이 조성물 총량을 기준으로 할 때 부피비로 0.0001~1 % 범위인 것을 특징으로 하는 유기 스트리핑 조성물.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 아세트산, 히드록시 암모늄, 불화 수소 및 산화제를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 스트리핑 조성물.

【청구항 7】

제6항에 있어서, 상기 아세트산, 히드록시 암모늄 및 불화 수소의 함유량이 조성물 총량을 기준으로 할 때 부피비로 2~15% 범위인 것을 특징으로 하는 유기 스트리핑 조성물.

【청구항 8】

제1항에 있어서, 상기 조성물이 산화물의 폴리머에 대한 식각 선택비가 Si, W, Al, Ti, TiN 및 CoSi 중 적어도 하나의 물질에 대한 식각 선택비가 50:1 ~4:1 범위인 것을 특징으로 하는 유기 스트리핑 조성물.

【청구항 9】

플라즈마를 사용한 건식 식각에 의해 산화물을 식각하는 단계;
유기물의 제거를 위한 애싱 단계; 및
유기물, 금속 폴리머 및 산화물 폴리머를 포함하는 잔류물을 제거하기 위하여, 히드록시 이온(OH^-)을 함유하는 화합물 및 불소 이온(F^-)을 함유하는 화합물을 포함하는 조성물에 pH가 6.5~8.0 범위가 되도록 소정량의 산화제를 첨가하여 얻어지는 유기 스트리핑 조성물을 사용하여 스트리핑하는 단계를 포함하는 반도체 장치의 식각 방법.

【청구항 10】

제9항에 있어서, 상기 식각에 의해 Si 총이 노출되는 것을 특징으로 하는 식각 방법.

【청구항 11】

제9항에 있어서, 상기 식각에 의해 W, Al, Ti, TiN 및 CoSi 중 적어도 하나의 물질 층이 노출되는 것을 특징으로 하는 식각 방법.

【청구항 12】

제9항에 있어서, 상기 산화제가 질산(HNO₃)인 것을 특징으로 하는 식각 방법.

【청구항 13】

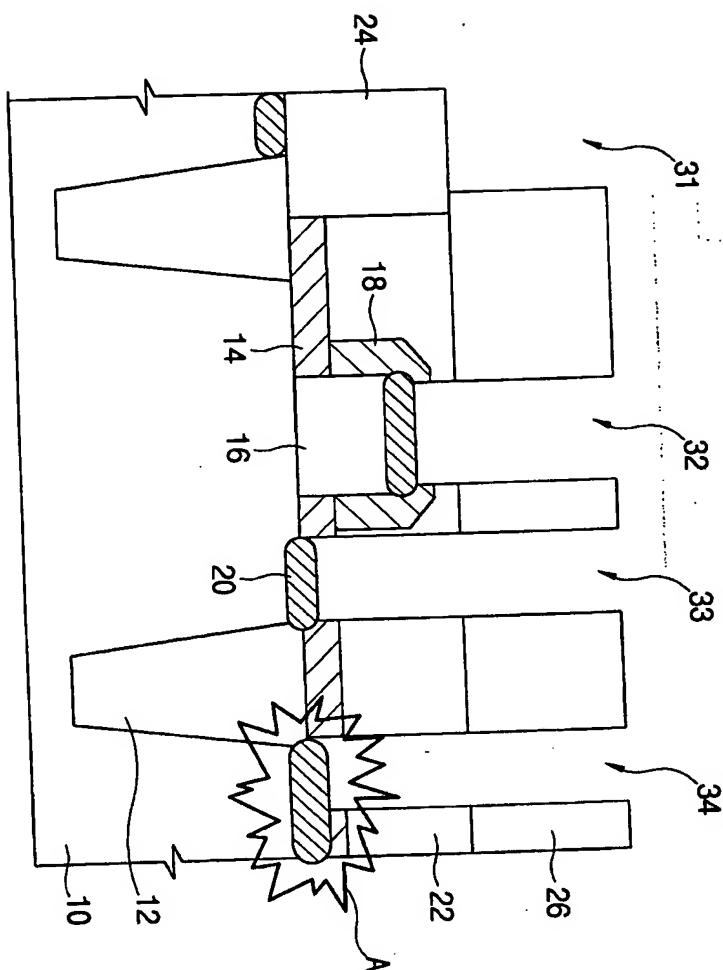
제12항에 있어서, 상기 유기 스트리핑 조성물이 아세트산, 히드록시 암모늄, 불화 수소를 포함하며 pH가 6.5~7.0 범위인 것을 특징으로 하는 식각 방법.

【청구항 14】

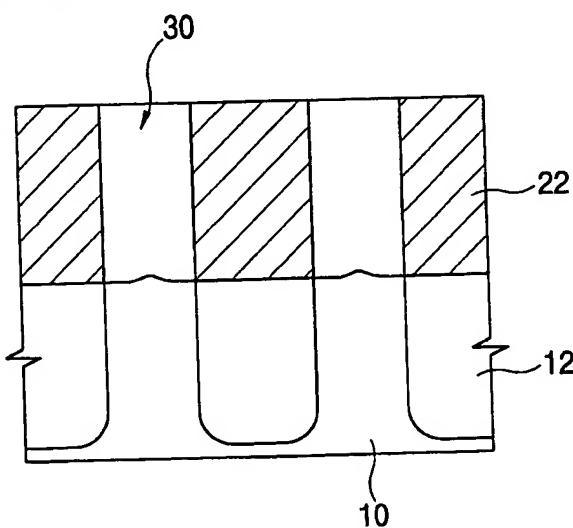
제9항에 있어서, 상기 산화제가 과산화수소, 과질산, 과인산 및 과황산으로 이루어 진 군에서 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 식각 방법.

【도면】

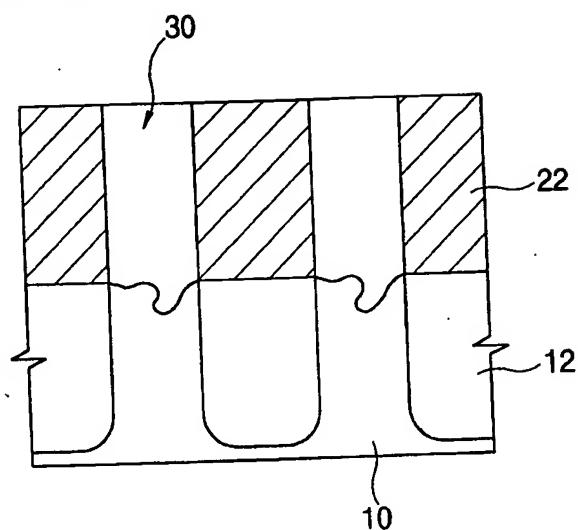
【도 1】



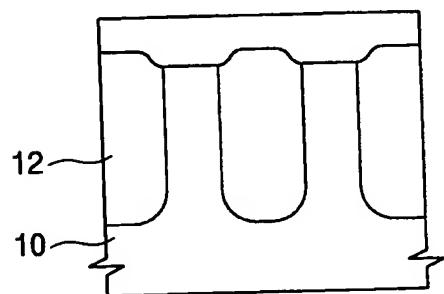
【도 2a】



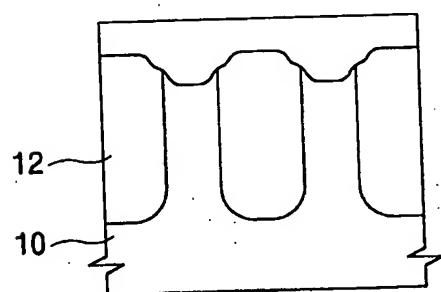
【도 2b】



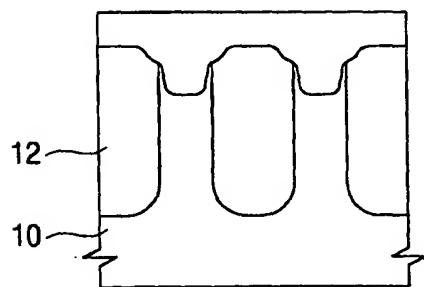
【도 3a】



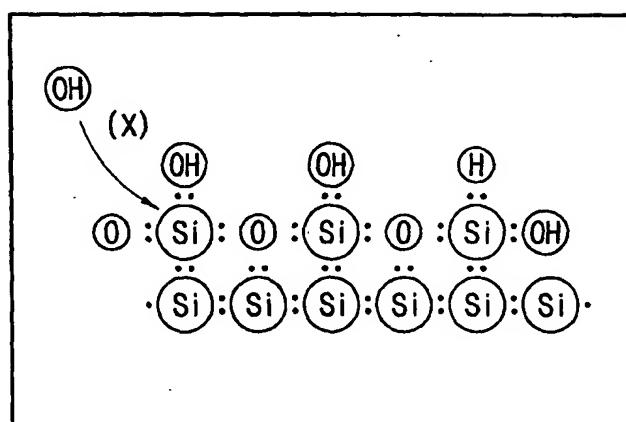
【도 3b】



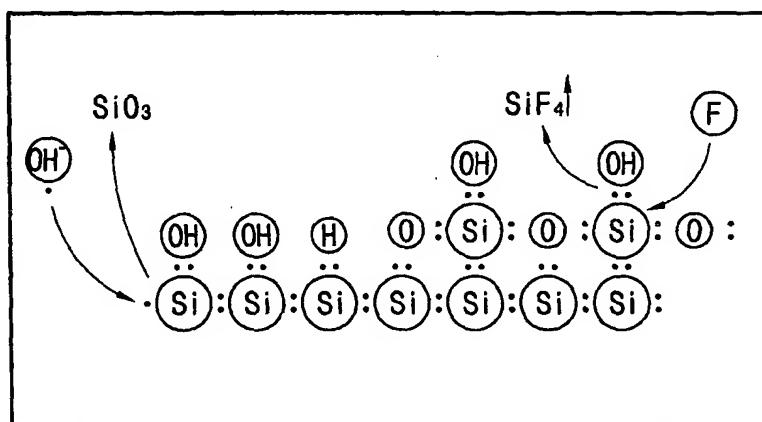
【도 3c】



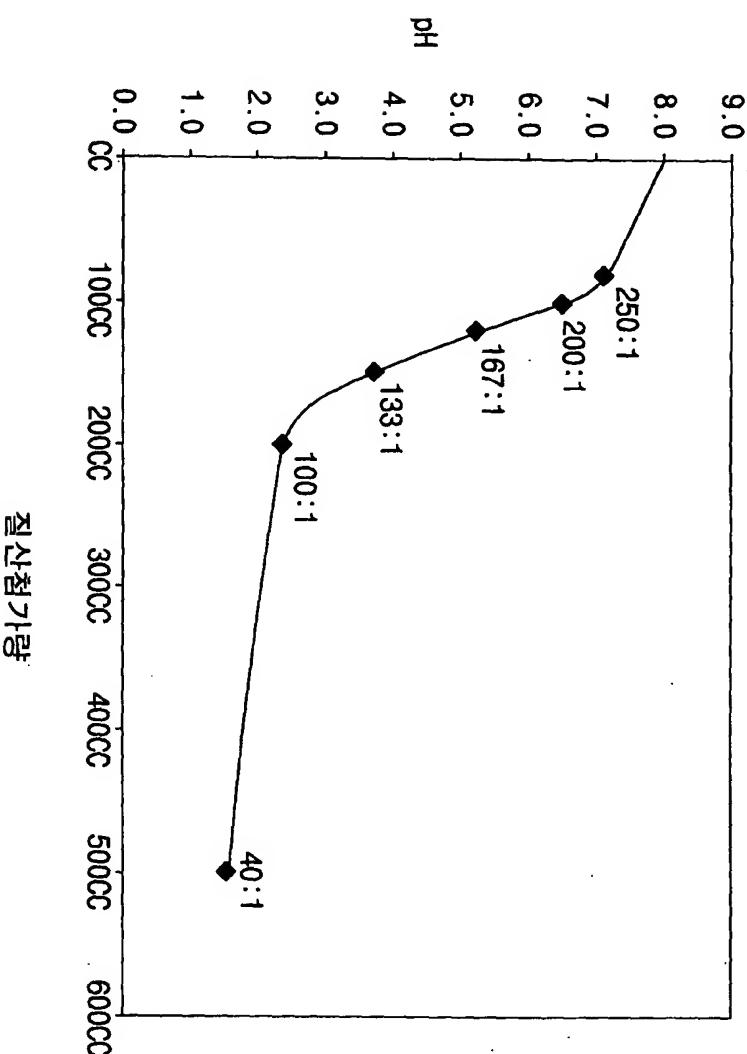
【도 4a】



【도 4b】

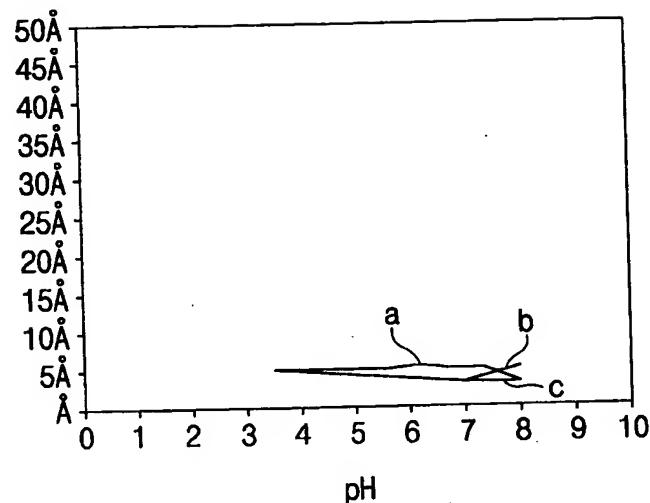


【도 5】

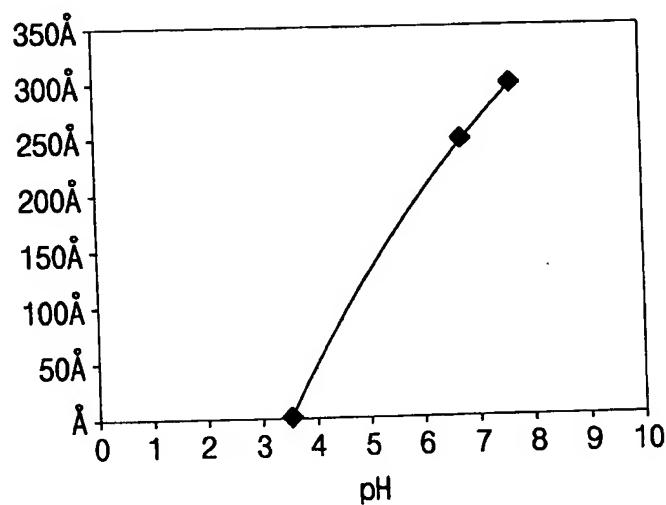


질산첨가량

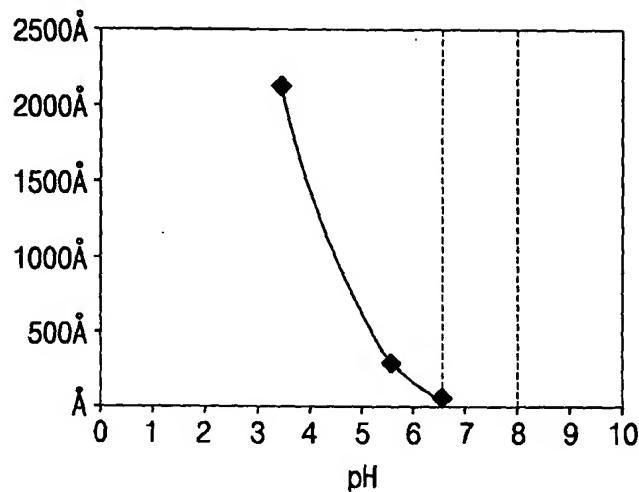
【도 6】



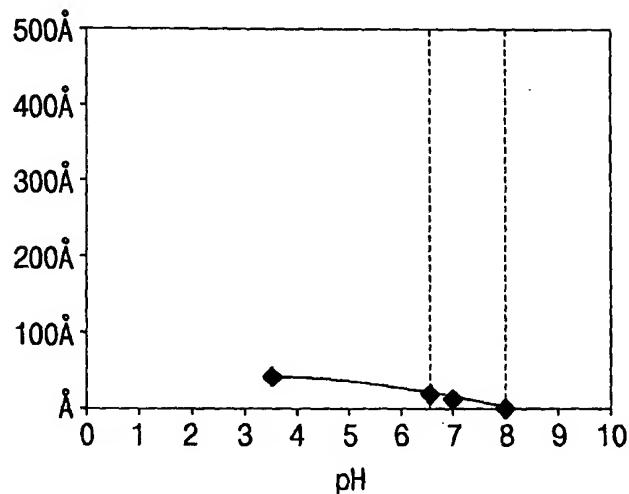
【도 7】



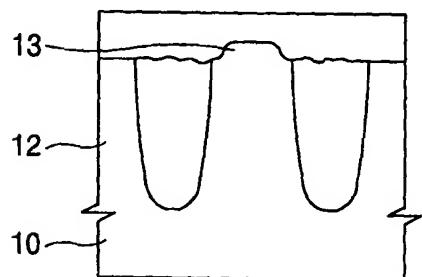
【도 8】



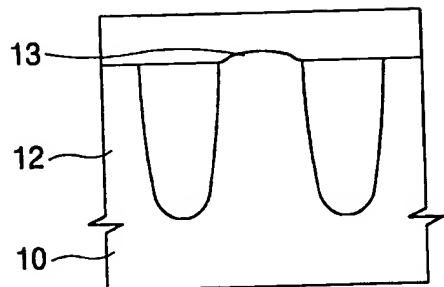
【도 9】



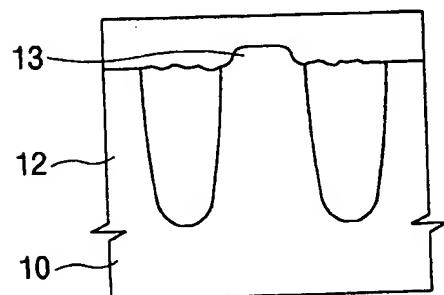
【도 10a】



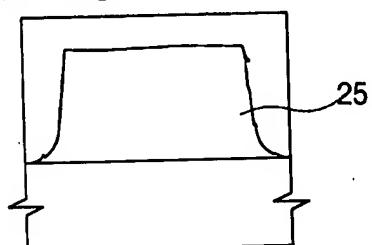
【도 10b】



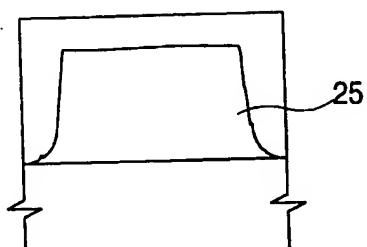
【도 10c】



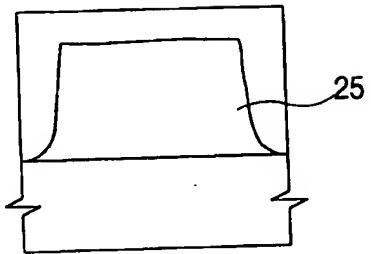
【도 11a】



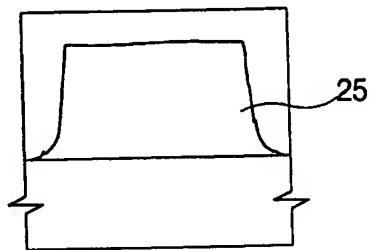
【도 11b】



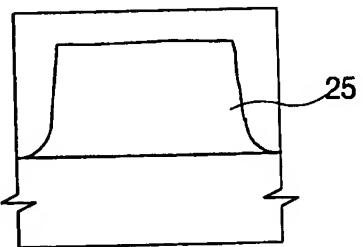
【도 11c】



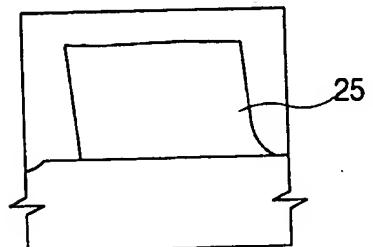
【도 12a】



【도 12b】



【도 12c】



【도 13】

